

CLIPPEDIMAGE= JP361007577A  
PAT-NO: JP361007577A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61007577 A  
TITLE: POSITIVE ELECTRODE STRUCTURE OF BATTERY

PUBN-DATE: January 14, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KIRINO, FUMIYOSHI  
ITO, YUKIO  
KANEBORI, KEIICHI  
HIRATANI, MASAHIKO  
MIYAUCHI, KATSUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

HITACHI LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP59125138

APPL-DATE: June 20, 1984

INT-CL (IPC): H01M010/40; H01M004/02 ; H01M004/58  
US-CL-CURRENT: 429/231.8

ABSTRACT:

PURPOSE: To retard formation of an electrochemically inactive layer on the surface of positive electrode to provide a high performance battery by coating the surface of positive active material layer with an electron-ion conductive material.

CONSTITUTION: The surface of positive material is coated with electron-ion conductive material to retard formation of a layer which disturbs  $\text{Li}^{+}$  diffusion. Transition metal oxides comprising, for example, W-O, W-V-O, W-Mo-O, or Mo-V-O, and complex oxides are preferable as the electron-ion conductive material. This protection film is formed on titanium disulfide thin film by sputtering by using  $\text{WO}_3$  alone or

WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>,  
WO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, or  
MoO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
mixture as a target in an atmosphere of argon containing  
hydrogen.

COPYRIGHT: (C)1986, JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-7577

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月14日

H 01 M 10/40  
4/02  
4/58

8424-5H

7239-5H

2117-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電池の正極構造

⑯ 特 願 昭59-125138

⑰ 出 願 昭59(1984)6月20日

⑱ 発 明 者 桐 野 文 良 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 発 明 者 伊 藤 由 喜 男 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑳ 発 明 者 兼 堀 恵 一 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

㉑ 発 明 者 平 谷 正 彦 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉓ 代 理 人 弁理士 高橋 明夫 外1名

最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 電池の正極構造

特許請求の範囲

1. アルカリ金属或いはそれらを含む合金を負極に用いた電池において、電子及びアルカリ金属イオン混合導電性を有する物質で正極と電解質界面を保護した構造を有する正極を用いたことを特徴とする電池の正極構造。
2. 電子-イオン混合導電性を有する物質として、タングステン、モリブデン、バナジウムのうち少なくとも一種類以上の金属を含む酸化物或いは、複酸化物を正極表面の保護膜として用いた特許請求の範囲第1項記載の電池の正極構造。
3. 正極表面の保護膜として  $V_2O_5$ 、 $(0 < \delta \leq 1)$ 、 $WO_3$ 、 $(0 < \delta \leq 1)$ 、 $V-W-O$  ( $W/(V+W) = 60 \sim 100 \text{ mol\%}$ )、 $V-Mo-O$  ( $Mo/(Mo+V) = 30 \sim 95 \text{ mol\%}$ )、 $W-Mo-O$  ( $W/(Mo+W) = 10 \sim 100 \text{ mol\%}$ ) なる組成を有する酸化物或いは複酸化物を用いた 特許請求の範囲第1項記載の電

池の正極構造。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

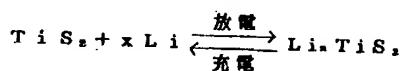
本発明は、薄膜リチウム電池に関し、特に電池製造時に生じる  $L^+$  拡散の阻害物層の抑制に有効な正極構造に関する。

〔発明の背景〕

近年のエレクトロニクス機器の低消費電力化・小型化には著しいものがある。そのような状況下では、小型で安定かつ高信頼性を有する電源に対するニーズが強まってきている。これにこたえる電池としてリチウムをはじめとするアルカリ金属を負極に用いた電池は、高エネルギー密度を有することから有望視されている。特に電池要素材料すべてを固体化すれば漏液のおそれがなく、保存寿命が著しく長い電池を得ることが期待できる。さらに最近では、電池要素材料すべてをスパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の薄膜形成技術のみで作成した薄膜電池が注目されている。この電池は薄膜プロセスのみで作成できることか

ら、半導体或いは太陽電池等の素子との一体化が可能となり、インパクトの大きなデバイスを作成することができる。

さて、この薄膜電池の性能は、正極材料の特性により大きく左右されることからその材料の選択は重要である。ところで現在までに、遷移金属カルコゲン化物或いは遷移金属酸化物を中心に正極材料の検討が進められている。その中で、最も優れた特性を有する二次電池用正極材料として、二硫化チタンが注目されている。この二硫化チタンは、層状構造を有し、イオンの伝導は二次元的である。すなわち、電池の放電に伴ないアルカリ金属イオンが、層間を拡散してゆき層間化合物を生成する。充電時には逆に、層間にとりこまれているイオンを放出する。電池の充放電に伴なう電極反応を式で示すと次のようになる。



ところで、この二硫化チタンを正極材料に用いて薄膜電池を作成する場合、以下のような問題点

がある。すなわち、電池作成時に二硫化チタン表面が酸化され、電池性能を著しく低下させる。例えば、二硫化チタン薄膜上に固体電解質

( $\text{Li}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_2$ ) を酸素含有アルゴン雰囲気でスパッタ法により作成する場合、二硫化チタン表面が酸化されて二酸化チタン層を形成したり、電解質との反応により生成物層を形成したりする。このような障害物層が正極/電界質界面に存在することは、正極中での $\text{Li}^+$ イオンの拡散係数及び充放電の可逆性等の著しい低下をきたすという問題があつた。

以上のように、薄膜電池の高性能化をめざすには電池の作成時にこのような障害物層の生成を抑制しなければならない。

#### (発明の目的)

本発明の目的は、アルカリ金属を負極活物質に用いた電池において、正極活物質層の表面を電子-イオン混合導電体でコートすることにより、正極表面に電気化学的に不活性な物質層の生成を抑制せしめ、特性の優れた電池を提供することにあ

ること、② $\text{Li}^+$ 拡散係数が用いる正極材料と同等以上であること、③大気中で安定であること、④保護膜作成が不活性或いは還元性雰囲気で行なえること、が要求される。この条件を満足する材料として、遷移金属酸化物が適すると考え、材料の探索を行なつた結果、 $\text{W}-\text{O}$ 系、 $\text{W}-\text{V}-\text{O}$ 系、 $\text{W}-\text{Mo}-\text{O}$ 系、 $\text{Mo}-\text{V}-\text{O}$ 系から成る遷移金属酸化物及び複合酸化物が適当であることが明らかとなつた。保護膜は、 $\text{WO}_3$ 単独或いは、 $\text{WO}_3-\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 混合物をターゲットに用い、水素含有のアルゴン雰囲気でスパッタ法により二硫化チタン薄膜上に作成した。この上に、電解質薄膜及び負極薄膜を形成し電池を構成して検討した結果、いずれの材料を用いた場合も $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の膜厚が最も正極保護効果があることがわかつた。ここでこの保護膜の膜厚は、二硫化チタン表面を均一に覆うことができる厚さであること及び保護内での $\text{Li}^+$ の濃度勾配が著しく小さくできる厚さであることが要求される。 $\text{Li}^+$ の濃度勾配が形成されると、

#### (発明の概要)

アルカリ金属及びその合金を負極に用いた薄膜電池を実用化するための1つの技術課題は、正極と電界質との界面に、 $\text{Li}^+$ の拡散をさまたげる障壁層の生成を抑制することである。このような障壁となる層が生じる原因について詳述する。すなわち二硫化チタン薄膜上に電解質材料である $\text{Li}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜をスパッタ法で作成する場合、電解質の組成をコントロールするため酸素含有アルゴン雰囲気にて行なう。そのため、スパッタ時に二硫化チタン表面が酸化されたり、或いは二硫化チタン電解質材料と反応したり、さらには二硫化チタン表面が物理的ダメージを受け、 $\text{Li}^+$ の拡散に対して障害となる層が生成する。そこで、正極材料表面を電子-イオン混合導電体にてコートすることにより、正極と電解質界面に $\text{Li}^+$ 拡散の障害となる層の生成を抑制するという目的を達成した。この保護膜に使う材料に要求される特性として、①電子-イオン混合導電体で

正極材料の利用率が著しく低下するという問題も生じてくる。このため、正極保護膜用材料の探索と同様に、保護膜の膜厚の決定も重要な因子であった。

#### 〔発明の実施例〕

以下、実施例を上げてさらに詳細に説明する。

#### ＜実施例1＞

薄膜電池は、まず弗酸による表面エッチ及び有機洗浄を施した基板上に、減圧CVD法により20 $\mu$ mのTiS<sub>2</sub>薄膜を形成する。CVDはTiCl<sub>4</sub>及びH<sub>2</sub>Sをソースガスとして用いて行なつた。つづいて、TiS<sub>2</sub>正極薄膜上にスパッタ法により膜厚0.5～1.0 $\mu$ mの正極保護膜を作成した。すなわち、ターゲットにWO<sub>3</sub>(純度99.9%以上)、放電ガスに10% H<sub>2</sub>-90% Arを用い、放電ガス圧3 $\times 10^{-2}$  mmHg、高周波出力2.7～5.4 (W/cm<sup>2</sup>)として10～40分間スパッタを行なつた。薄膜の取扱いはすべて露点-80℃以下のアルゴン雰囲気ドライボックス中で行なつた。

この正極保護膜の効果は、薄膜電池を構成し、電池の電圧-電流特性、正極中でのLi<sup>+</sup>拡散係数及び充放電特性を測定して評価した。その結果を表1にまとめた。また表1に、比較例として保護膜が存在しない場合の電池特性を示した。その結果、保護膜が存在しない場合、得られた電池の電圧-電流特性、Li<sup>+</sup>拡散係数及び充放電特性の一定した電池が得られないことがわかる。この原因は、正極薄膜の作成の再現性や電池プロセスの再現性の悪さに起因するのではなく、電池作成時に正極と電解質の界面に反応物層が生成したためであると考えられる。これに対して、保護膜を作成した場合は、電池の諸特性が一定していることがわかる。このように安定した特性を有する電池が得られることは、この薄膜電池の実用化に向けて大きな意義がある。

#### ＜実施例2＞

実施例1と同様にTiS<sub>2</sub>薄膜を形成し、その上にWO<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の混合物をターゲットに用いスパッタ法により保護膜を作成した。スパッタ条件は、実施例1と同じである。ここで、保護膜中のLi<sup>+</sup>拡散係数は、薄膜中のタングステンとバナジウムの比に依存する。そこで大きな拡散係数が得られる薄膜組成は、W/(W+V)=63～100 mol%の範囲であり、この範囲に入るよう薄膜組成をターゲット材のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とWO<sub>3</sub>の混合比により制御した。そして、薄膜電池を構成し保護膜の効果の評価した。その結果を表1にのせた。それによると、実施例1と同様、特性のバラツキを小さく抑制することができた。

#### ＜実施例3＞

これは、正極保護膜用材料としてW-Mo-O系を用いた場合である。実施例1と同様に作成したTiS<sub>2</sub>膜上に、WO<sub>3</sub>とMoO<sub>3</sub>の混合物をターゲットに用いスパッタ法により保護膜を作成した。スパッタの条件は、実施例1と同じである。

表 1

	保護膜の組成 (mol %)	開路電圧 (V)	定電流放電 (mA/cm <sup>2</sup> )	拡散係数 (m <sup>2</sup> /s)	充放電回数 (回)
比較例	保護膜なし	1.2～2.6	1.0～3.0	10 <sup>-14</sup> ～10 <sup>-17</sup>	1000～2000
実施例1	WO <sub>3</sub> -x (x=0～1)	1.8～2.2	2.0～3.0	10 <sup>-15</sup> ～10 <sup>-16</sup>	1500～2000
実施例2	W-V-O (W/(W+V)=70)	2.0～2.2	2.5	10 <sup>-15</sup> ～10 <sup>-16</sup>	1500～1800
実施例3	W-Mo-O (W/(W+Mo)=50)	1.8～2.2	2.0～3.0	10 <sup>-15</sup> ～10 <sup>-16</sup>	1800
実施例4	Mo-V-O (Mo/(Mo+V)=60)	2.2～2.4	2.0	10 <sup>-15</sup>	1500

また、ターゲット材の $WO_3$ と $MoO_3$ の混合の割合は、実施例2と同様に予備検討より $W/(W+Mo)=50mol\%$ 付近が最も大きな拡散係数を持つことから、薄膜の組成がこの値となるように制御した。その結果、 $TiS_2$ 表面をこれらの材料で保護することにより特性のパラツキを小さく抑制することができた。

#### 〈実施例4〉

これは、正極保護用材料として $Mo-V-O$ 系を用いた場合である。実施例1と同様に作成した $TiS_2$ 薄膜上に、 $MoO_3$ と $V_2O_5$ の混合物をターゲットに用いスパッタ法により保護膜を作成した。 $MoO_3$ と $V_2O_5$ の混合の割合は、薄膜組成が実施例2及び3と同様拡散係数が最も大きくなる $Mo/(Mo+V)=60mol\%$ 付近となるよう制御した。その結果、 $Li^+$ 拡散係数は少し小さくなるが、正極保護作用を十分みいだすことができた。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、正極薄膜上に遷移金属酸化物薄膜層を正極保護膜として形成することにより、

$Li^+$ の拡散を阻害する酸化膜或いは電解質との反応により生じた反応物膜の生成を著しく抑制し、電圧-電流性、 $Li^+$ の拡散係数及び充放電の可逆性の低下を防ぐ効果がある。また、正極膜厚の増加に伴う内部ストレスによる膜のはく離やひび割れに対しても、その防止に対し大きな効果を有する。さらに、正極材料として用いる遷移金属カルコゲン化合物は、薄膜化した場合表面に大きな凹凸が存在することから、電池を作成した場合、電池の内部でショートする可能性がある。これに対して、正極保護膜を作成することにより表面を平坦化し、ショートの大きな原因を除くという効果も期待できる。

代理人 井理士 高橋明



第1頁の続き

②発明者 宮内 克己 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内